

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149577

(P2004-149577A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 5/24</b>	C08J 5/24 CFC	4F072
<b>B32B 15/08</b>	B32B 15/08 J	4F100
<b>C08K 3/00</b>	C08K 3/00	4J002
<b>C08K 7/18</b>	C08K 7/18	
<b>C08L 101/00</b>	C08L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-313410 (P2002-313410)	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成14年10月28日 (2002.10.28)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
		(74) 代理人	100085604 弁理士 森 厚夫
		(72) 発明者	阿部 智之 大阪府門真市大字門真1048番地松下電 工株式会社内
		(72) 発明者	岸野 光寿 大阪府門真市大字門真1048番地松下電 工株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プリブレグ及び積層板

## (57) 【要約】

【課題】小径孔あけ加工を行う場合に、ドリル加工の際にドリルの折損や摩耗を低減し、且つ内壁粗さを低減してCAF等の不良発生を抑制できる積層板を形成することができるプリブレグを提供する。

【解決手段】ガラスクロスに対して偏平加工と開繊加工のうちの少なくとも一方の処理を施すことにより通気度を $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{Sec}$ とする。この基材に、樹脂成分の総量100質量部に対して240質量部以下の無機充填材を含有し、且つこの無機充填材の平均粒径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である熱硬化性樹脂組成物を含浸し、この熱硬化性樹脂組成物をBステージ状態とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ガラスクロスに対して偏平加工と開繊加工のうちの少なくとも一方の処理を施すことにより通気度を $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$ とした基材に、樹脂成分の総量100質量部に対して240質量部以下の無機充填材を含有し、且つこの無機充填材の平均粒径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である熱硬化性樹脂組成物を含浸し、この熱硬化性樹脂組成物をBステージ状態として成ることを特徴とするフリフレグ。

## 【請求項2】

無機充填材として、粒子形状が略球形状であるシリカを用いることを特徴とする請求項1に記載のフリフレグ。

## 【請求項3】

請求項1又は2に記載のフリフレグの所要枚数と金属箔とを積層一体化して成ることを特徴とする積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、多層プリント配線板などのプリント配線板の製造に用いられるフリフレグ、及びこのフリフレグを用いて製造される積層板に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータの省スペース化、携帯電話やPDA（携帯形態情報通信端末）の普及などにより、実装される半導体パッケージの小型薄型化が急激に進んでいる。それと同時に、上記機器に用いるプリント配線板などを形成するための基板材料も軽量化が求められ、これまで主流であったセラミックパッケージから積層板のパッケージへと切り替えることで、軽量化や加工性の向上が図られている。

## 【0003】

積層板にてプリント配線板等を形成する場合は、小型化を進めるに当たり、更に高さ方向に積み重ねた層構造を有する多層プリント配線板を形成し、回路を面方向へ広げるだけでなく層状に積み重ねることができる。このとき、単層の積層板において表裏の回路の接続のためにあけていたスルーホールは、多層プリント配線板では層間の接続をとる役割も果たすようになった。そのため、スルーホールの数は従来に比べて激増し、孔密度が高くなってきている。そこで、ドリル加工等により積層板にスルーホール形成用の孔あけ加工を施す場合に、小径の孔あけ加工が必要とされるようになってきている。

## 【0004】

しかしながら、既存の積層板材料に対して小径ドリル加工を用いると、ドリル折損やドリル寿命が問題となった。また孔数が増加することでスルーホールの壁間距離が近付き、CAF（Conductive Anodic Filaments）等のマイグレーションが生じやすくなり、このため高い信頼性を確保するためには内壁粗さなどの孔形状を改善する必要もあった。

## 【0005】

すなわち、ガラスクロス等の基材を用いてフリフレグを形成する場合、形成する孔径が大きい場合は積層板中におけるガラス繊維の分散度合いは均一とみることができるが、孔径が小さくなるとガラス繊維の分散度合いの不均一性が顕在化し、孔あけ加工を施す領域においてガラス繊維が配置されている部分とガラス繊維が存在しない部分との強度の差異により、ドリル加工時にドリルビットにかかる応力や加工後の孔形状の問題が発生するものであった。

## 【0006】

一方、従来からスルーホール形成にあたってのドリル加工性を向上するために種々の提案がなされており、例えば特許文献1ではフリフレグや積層板を形成するためのエポキシ樹脂組成物としてナフタレン環含有エポキシ樹脂の配合量を特定することにより樹脂成分の

10

20

30

40

50

面からドリル加工性を向上しているが基材の繊維の不均一による問題は解決されていないものであった。

【0007】

また特許文献2ではフリフレグや積層板を形成する基材の表面層をガラス繊維基材から構成し、中心層をアラミド繊維から構成することによりドリル加工性を改善することが記載されているが、特許文献1と同様に基材の繊維の不均一による問題は解決されていないものであった。

【0008】

また特許文献3では、糸を構成するフィラメント束を開繊交絡させると共に、緯糸と経糸との打ち込み本数並びに坪量が限定されたガラス織布基材を用いてフリフレグ並びに積層板を製造することが開示されているが、直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の小径のドリル加工を施すにあたってのドリル加工性は未だ不十分なものであり、また耐熱性や剛性の向上等のために無機充填材を配合した樹脂ワニスを含浸するにあたっての含浸性について何ら考慮されておらず、耐熱性が高くかつ小径のスルーホールを有する積層板を得ることができないものであった。

【0009】

更に特許文献4では、厚み50  $\mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ 、重量35～60  $\text{g}/\text{m}^2$ 、通気度25  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下のガラス織布を用い、無機充填材を含む樹脂組成物を含浸させてフリフレグを作製すると共にこれによりプリント配線板を作製し、またこれにレーザー加工やドリル加工等でホール形成を行っているが、このような基材であっても、小径のホール形成を行う場合にはガラス繊維が十分に均一に分散しているとはいえず、ドリル加工性は不十分なものであった。

【0010】

【特許文献1】

特開平5-801941号公報

【特許文献2】

特開平5-818638号公報

【特許文献3】

特開平7-248153号公報

【特許文献4】

特開2001-196492号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、小径孔あけ加工を行う場合に、ドリル加工の際にドリルの折損や摩耗を低減し、且つ内壁粗さを低減してCAF等の不良発生を抑制できる積層板を形成することができ、更に無機充填材を配合した樹脂ワニスを基材に含浸するにあたって優れた含浸性を有し成形不良が抑制されたフリフレグ、及びこのフリフレグを用いて形成される積層板を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係るフリフレグは、ガラスクロスに対して偏平加工と開繊加工のうちの少なくとも一方の処理を施すことにより通気度を2～4  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ とした基材に、樹脂成分の総量100質量部に対して240質量部以下の無機充填材を含有し、且つこの無機充填材の平均粒径が0.2～3.0  $\mu\text{m}$ である熱硬化性樹脂組成物を含浸し、この熱硬化性樹脂組成物をBステージ状態として成ることを特徴とするものである。

【0013】

また請求項2の発明は、請求項1において、無機充填材として、粒子形状が略球形状であるシリカを用いること特徴とするものである。

【0014】

また請求項3に係る積層板は、請求項1又は2に記載のフリフレグの所要枚数と金属箔と

10

20

30

40

50

を積層一体化して成ることを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0016】

本発明では、フリフレグ形成用の基材として、ガラスクロスに対して偏平加工と開繊加工のうちの一方又は双方の処理を施すことにより、その通気度を  $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{Sec}$  としたものが用いられる。この通気度は、JIS R 8420 に基づきフラジール型試験器を用いて測定される。

【0017】

偏平加工や開繊加工が施される前のガラスクロスとしては、適宜のものが用いられるが、複数本のフィラメントからなるストランドを織製することにより得られる、通気度  $10 \sim 15 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{Sec}$  のものを用いることが好ましい。具体的には、例えば径  $7 \mu\text{m}$  のフィラメント 22 本からなるヤーン (E 225) を、 $2.54 \text{ cm}$  角 ( $1 \text{ inch}$  角) 当たりの経糸、緯糸の打ち込み本数が  $60 \times 49$  となるように織製した、厚み  $0.086 \text{ mm}$ 、坪量  $92 \text{ g} / \text{m}^2$  の 2819 タイプ (IPC-EG-140) のガラスクロスを用いることができる。

【0018】

このようなガラスクロスに対する偏平加工は例えばガラスクロスに適宜の圧力 (例えば線圧  $300 \text{ N} / \text{cm}$ ) でプレスロールにて連続的に加圧してヤーンを偏平に圧縮することにより行うことができる。また開繊加工は例えばガラスクロスに対して高圧散水流を適宜の圧力 (例えば  $200 \text{ N} / \text{cm}^2$ ) で噴射することによりヤーンをほぐすことにより行うことができる。特にガラスクロスに対して偏平加工を施した後に開繊加工を施したものをを用いることが好ましい。

【0019】

ここで、基材の厚みは  $0.1 \text{ mm}$  以下のものを用いることが好ましい。すなわち、基材の厚みを薄くしてこの基材を構成する繊維 (ヤーン) の径が小さくなるようにすると、基材の表面平滑性が得られやすくなって、ファインパターンの回路形成、高密度実装に適するものであり、また特に軽薄短小化が求められている携帯用電子機器・装置などにおいて好適に用いることができるものである。またこの基材の厚みの下限は特に制限されないが、取扱性を考慮すると  $0.04 \text{ mm}$  以上とすることが好ましい。

【0020】

また上記基材に含浸させる熱硬化性樹脂組成物としては、熱硬化性樹脂及び無機充填材を含有し、更に必要に応じて硬化剤、硬化促進剤、架橋剤、その他の添加剤を含有するものが用いられる。

【0021】

熱硬化性樹脂としては、配線板形成用フリフレグの製造に一般的に用いられる適宜のものを用いることができるが、例えばエポキシ樹脂、多官能シアン酸エステル樹脂、多官能マレイミドシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、これらの樹脂を一種単独で用い、あるいは二種以上を併用することができる。

【0022】

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合には、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂等を挙げることができ、これらのエポキシ樹脂を一種単独で用い、或いは二種以上を併用できる。

【0023】

また熱硬化性樹脂として多官能シアン酸エステル樹脂を用いる場合には、分子内に 2 個以

10

20

30

40

50

上のシアネート基を有する化合物であればよく、具体的には1, 3-又は1, 4-ジシアネートベンゼン、1, 3, 5-トリシアネートベンゼン、1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-又は2, 7-ジシアネートナフタレン、1, 3, 6-トリシアネートナフタレン、4, 4'-ジシアネートビフェニル、ビス(4-ジシアネートフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-シアネートフェニル)フロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジプロモ-4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)スルホン、トリス(4-シアネートフェニル)ホスファイトなどが挙げられる。

#### 【0024】

硬化剤は熱硬化性樹脂の種類により必要に応じて加えられるものであり、従来から一般的に用いられている適宜のものを使用することができる。例えば熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、このエポキシ樹脂の硬化剤として使用可能なものであれば特に制限はないが、例えば第1アミンや第2アミンなどのアミン系硬化剤、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのフェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤などを挙げることができる。これらの硬化剤は、一種単独で用い、或いは二種以上を併用することができる。この硬化剤は、上記エポキシ樹脂に対する化学量論上の当量比で0.05~0.2当量の範囲で配合することが好ましい。

#### 【0025】

無機充填材としては、電氣的絶縁性を有するものであれば特に制限なく使用することができるが、例えばシリカ、タルク、焼成タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、アルミナ等が挙げられ、一種単独で用い、或いは二種以上を併用できる。

#### 【0026】

この無機充填材の配合量は、組成物中の樹脂成分100質量部に対して240質量部以下とするものであり、これにより、フリアレグにて形成される積層板の製造時にカスレやボイド等の成形不良が発生することを抑制すると共に積層板に高い耐熱性を付与することができる。ここで、樹脂成分とは組成物中の熱硬化性樹脂を指し、硬化剤、硬化促進剤を加える場合にはこれらを合わせたものである。特にこの配合量を200質量部以下とすることが好ましい。またこの組成物中の樹脂成分100質量部に対して、無機充填材の配合量を80質量部以上とすることが好ましく、この場合フリアレグにて形成される積層板に優れた耐熱性や、高剛性材料としての十分な剛性を付与することができる。

#### 【0027】

また、無機充填材の平均粒径は、0.2~8.0 $\mu$ mの範囲となるようにするものであり、平均粒径を3.0 $\mu$ m以下とすることでフリアレグにて得られる積層板に対するドリル孔あけ加工時における加工用ドリルの摩耗を更に抑制すると共にその折損を更に抑制し、且つ平均粒径を0.2 $\mu$ m以上とすることで熱硬化性樹脂組成物中の無機充填材の凝集を抑制し、フリアレグ成形時における組成物の十分な流動性が確保できて、カスレ等の成形不良の発生が更に抑制される。

#### 【0028】

また無機充填材としては、その一部又は全部として、特にその粒子形状がほぼ球形状となったシリカを用いることが好ましく、このため熔融シリカを用いることが好ましい。このように無機充填材としてシリカを用いると、フリアレグにて形成される積層板の誘電率を、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等のような金属水酸化物のみを用いる場合よりも低減することができ、またタルクやクレイ等のみを用いる場合よりも吸水率を低減して、積層板の性能劣化を抑制することができる。更に粒子形状がほぼ球形状のものを用いることにより、破砕状シリカ等のような球形状ではないものを用いる場合よりも、フリアレグ成形時における組成物の流動性を更に向上でき、またドリル孔あけ加工時における加工用ドリルの摩耗や折損の発生を更に抑制することができるものである。このような効果を得るためには、粒子形状がほぼ球形状となったシリカの含有量を、無機充填材の総量に対して50~100質量%となるようにすることが好ましい。

#### 【0029】

上記のような組成の熱硬化性樹脂組成物を調製するにあたっては、一般的な熱硬化性樹脂

10

20

30

40

50

組成物の調製方法を適用でき、例えば上記の各成分、並びに必要に応じて各種の添加剤を所定量配合し、ディスパーやミル等で均一に混合し、これにより熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0080】

上記のような基材と熱硬化性樹脂組成物を用いてプリプレグを製造する場合は、一般的なプリプレグの製造方法を適用でき、例えば基材に熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、次いで加熱乾燥して熱硬化性樹脂組成物をBステージ状態となるように半硬化させるものである。このときの加熱条件は、熱硬化性樹脂組成物の組成等により適宜設定されるものであるが、例えば150～170℃で4～7分間加熱するものである。

#### 【0081】

ここで、基材に対して熱硬化性樹脂組成物を含浸させる方法としては、公知の適宜の方法を採用できるが、例えば適宜の有機溶剤に熱硬化性樹脂組成物を分散・溶解させて樹脂ワニスを調製し、この樹脂ワニスを基材に含浸させるようにすることができる。この場合、有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ケトン類、アルコール類等を挙げることができ、一種単独で用い、又は二種以上を併用することができる。

#### 【0082】

またプリプレグにおける樹脂含有率は、基材の厚みやプリプレグの使用目的等に応じて適宜設定すれば良いが、例えば45～65%の範囲とすることができる。

#### 【0083】

またプリプレグにて積層板を製造するにあたって、一般的なプリプレグによる積層板の製造方法を適用できる。例えば一枚のプリプレグ又はプリプレグを複数枚重ねたものに対して、その片面又は両面に銅箔等の金属箔を積層し、加熱加圧成形によりプリプレグ中の熱硬化性樹脂組成物を硬化させて絶縁層を形成すると共に金属箔と絶縁層とを一体化させることができる。このような積層板の成形時における加熱加圧条件は、製造する積層板の厚みやプリプレグの形成に用いた熱硬化性樹脂組成物の組成等により適宜設定することができるが、例えば加熱温度190～210℃、加圧力3.5～4.0MPa、加熱加圧時間120～150分間とすることができる。

#### 【0084】

得られた積層板は、ドリル加工によりスルーホール用等の孔を形成したりスルーホールめっきを施したりサブトラクティブ法などで回路形成を行うことによりプリント配線板を形成することができる。

#### 【0085】

上記のような積層板では、ガラスクロスに対して偏平加工や開繊加工を施すことにより通気度が $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$ となった基材を用いたプリプレグにて積層板の絶縁層が形成されることから、絶縁層中における繊維の疎密の度合いが低減されて、絶縁層中における繊維が重なった部位と繊維が存在しない部位との強度差が小さくなり、絶縁層内部における強度の均一化が図られる。このため、積層板に対してスルーホール形成のためにドリル加工を施す場合、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の小径のドリル加工を行う場合でも、ドリルが積層板を通過する際にかかる応力の不均衡が生じにくくなりドリルの折れ破損（ドリル折損）が抑制され、且つ積層板内における強度が過度に大きい部位が生じにくくなってドリルの摩耗が抑制され、ドリルの長寿命化を図ることができるものである。

#### 【0086】

ここで、孔あけ加工時の孔径の下限は特に制限されないが、現在のところドリル加工にて形成可能な孔径は $0.05 \text{ mm}$ （ $50 \mu\text{m}$ ）までであり、この範囲の孔径において、上記のようなドリルの折損やドリルの摩耗の抑制効果が十分に得られる。

#### 【0087】

また、孔あけ加工を施す部位において積層板内の剛直な部分が残存したり軟質な部分が過度に除去されたりすることが抑制されて、孔の内壁の粗化を抑制することができるものであり、このためスルーホール間の距離が例えば $100 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲になるな

10

20

30

40

50

とホール密度が高くなってスルーホールの壁間距離が近くなっても、CAF (Conductive Anodic Filaments) 等のマイグレーションの発生を抑制することができるものである。

【0038】

ここで、基材の通気度を  $2 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$  以上としたのは、基材の通気度が過度に小さくなると基材中の空隙量が低減して樹脂含浸時における含浸性が低下し、積層板製造時にカスレや残留ボイド等の成形不良が発生するおそれがあるからであり、またこの通気度が  $4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$  を超える場合には、上記のようなドリル折損・ドリル摩耗の低減や孔内壁の粗化抑制等の効果が十分に得られない。

【0039】

またフリアレグ中の熱硬化性樹脂組成物における無機充填材の含有量が樹脂成分100質量部に対して240質量部以下であり、且つその粒径が  $0.2 \sim 8.0 \mu\text{m}$  であるから、無機充填材により積層板の高い耐熱性を維持すると共にその配合量が過剰となることによる流動性の低下を抑制して、通気度が  $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$  となった空隙率の小さい基材に対しても熱硬化性樹脂組成物の含浸性を確保して積層板の製造時にカスレやボイド等の成形不良を抑制することができるものであり、しかも平均粒径を  $8.0 \mu\text{m}$  以下とすることによってフリアレグにて得られる積層板に対するドリル孔あけ加工時における加工用ドリルの摩耗を更に抑制すると共にその折損を更に抑制し、且つ平均粒径を  $0.2 \mu\text{m}$  以上とすることによって熱硬化性樹脂組成物中の無機充填材の凝集を抑制し、フリアレグ成形時における組成物の十分な流動性が確保して、通気度が  $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$  となった空隙率の小さい基材に対して更に優れた樹脂含浸性を発揮させ、カスレ等の成形不良の発生が更に抑制されるものである。

【0040】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳述する。

【0041】

(実施例1～6、比較例1～7)

表1に示す組成を有する熱硬化性樹脂組成物100質量部をトルエン90質量部に分散・溶解させて樹脂ワニスを調製した。

【0042】

また、基材としては、上記の2319相当のガラスクロスに対して偏平処理を施すと共に引き続き開繊処理を施すことにより通気度を表1に示すように調整した、厚み  $0.1 \text{ mm}$  以下のものを用いた。

【0043】

ここで、偏平処理はガラスクロスを線圧  $300 \text{ N/cm}$  でプレスロールにて連続的に加圧してヤーンを偏平に圧縮することにより行い、開繊加工は偏平処理後のガラスクロスに対して高圧散水流を  $200 \text{ N/cm}^2$  の圧力で噴射することより行った。

【0044】

そして、各実施例及び比較例につき、上記基材に上記樹脂ワニスを含浸させ、 $160^\circ\text{C}$  で4分間加熱乾燥することにより半硬化させて、樹脂含有量が45%のフリアレグを形成した。

【0045】

次に、上記フリアレグを4枚重ねると共にその両側に厚み  $12 \mu\text{m}$  の銅箔を重ね、 $200^\circ\text{C}$ 、 $3.5 \text{ MPa}$  で120分間加熱加圧成形し、厚み  $0.4 \text{ mm}$  の両面銅張積層板を得た。

【0046】

ここで、各実施例及び比較例における樹脂ワニス中の樹脂成分は、100質量部の高分子ポリフェニレンエーテル（日本GEプラスチック株式会社製、品番「ノリル640-111」）と3.5質量部のビスフェノールAとを加熱溶融して混合した後、4.5質量部のラジカル重合開始剤（日本油脂株式会社製、過酸化ベンゾイル）を配合して、高分子ポリ

10

20

30

40

50

フェニレンエーテルとビスフェノールAとを反応させることにより調製した変性フェノール生成物と、150質量部の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、品番「EPPN501H」）、55質量部のフェノールノボラック型エポキシ樹脂（旭チバ株式会社製、品番「EPN1182」）と、硬化剤である1質量部のジアミノジフェニルメタン（ジャパンエポキシレジン株式会社製、品名「エタキュア」）と、硬化促進剤である1質量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製）とを配合したものである。

#### 【0047】

また表中の球形状シリカの詳細は次の通りである。

- ・球形状シリカ（平均粒径0.5 $\mu$ m）：粒径形状がほぼ球形の合成シリカ（株式会社アドマテックス製、品番「SO-C2」）
- ・球形状シリカ（平均粒径1.0 $\mu$ m）：粒径形状がほぼ球形の合成シリカ（株式会社アドマテックス製、品番「SO-C3」）
- ・球形状シリカ（平均粒径2.0 $\mu$ m）：粒径形状がほぼ球形の合成シリカ、株式会社アドマテックス製、品番「SO-C5」）
- ・球形状シリカ（平均粒径5.0 $\mu$ m）：粒径形状がほぼ球形の合成シリカ、（龍森製、品番「ヒューズレックスWX」）

#### （評価試験）

上記の各実施例及び比較例で得られた両面銅張積層板につき、成形性、ドリル摩耗率、内壁粗さの各評価試験を行った。

#### 【0048】

成形性は、得られた両面銅張積層板の表面の銅箔をエッチングにて除去し、表面のカスレ及び断面のボイドの有無を観察して、カスレやボイドの無いものを「○」、カスレ又はボイドがあるものを「×」と判定した。

#### 【0049】

耐熱性は、得られた両面銅張積層板を50mm×50mmのサイズにカットし、オープンにて250℃～280℃まで5℃刻みの温度で1時間投入後、ふくれが発生しなかった最高温度をオープン耐熱温度として評価した。

#### 【0050】

またドリル摩耗率は、得られた両面銅張積層板に対して直径0.1mmのユニオンツール製の超鋼製のドリルビットを用いて2000個の孔あけ加工を行った。そして加工前後のドリルビットの刃先を写真撮影して刃先の摩耗量を観察し、刃先の面積減少率を摩耗率として評価した。

#### 【0051】

また内壁粗さは、上記のドリル加工を行った両面銅張積層板の孔の内面に対して過マンガン酸によりデスミア加工を行った後、孔の内壁に厚み20 $\mu$ mの銅めっきを施し、更に孔の断面を顕微鏡で観察して、その内壁の凹凸の差の最大値で評価した。

#### 【0052】

以上の結果を表1に示す。尚、オープン耐熱温度の評価結果が「－」となっているものは、成形性が不良な積層板を加熱したもののについて、測定開始温度である260℃の時点で既にふくれが発生してしまったものを示すものであり、また内壁粗さの評価結果が「－」となっているのは、成形性が不良な積層板にドリル加工を施した結果クラック等が発生して、内壁粗さが測定範囲を超えて大きくなってしまったものを示す。

#### 【0053】

#### 【表1】

10

20

30

40

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例7
樹脂成分:質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
球形状シリカ:質量部 (平均粒径:μm)	110	230	110	110	80	55	0	110	110	110	250	110	110
水酸化アルミニウム:質量部 (平均粒径:μm)	0.5	0.5	2	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	5
無機充填材含量:質量部 (vs樹脂成分100質量部)	-	-	-	-	30	55	-	-	-	-	-	-	-
基材通気度:cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> /sec	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-
成形性	110	230	110	110	110	110	0	110	110	110	250	110	110
オープン耐熱温度:℃	3	3	3	4	3	3	3	1	6	10	3	3	3
ドリル摩耗率:%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
内壁粗さ(ドリル加工):μm	275	270	275	275	275	265	260	-	275	275	-	-	275
	21	29	28	25	23	25	21	43	36	39	折損	29	41
	8	11	8	10	10	12	14	-	19	22	-	-	23

【0054】

表1の結果から明らかなように、実施例1～6では良好な成形性と、高い耐熱性とを有し、またドリル摩耗率が低く折損も発生せず、更にホールの内壁粗さも低いものであった。

【0055】

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

上記のように請求項1に係るフリフレグは、通気度を $2 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{Sec}$ としたガラスクロスに、樹脂成分の総量100質量部に対して240質量部以下の無機充填材を含有し、且つこの無機充填材の平均粒径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である熱硬化性樹脂組成物を含浸し、この熱硬化性樹脂組成物をBステージ状態として成るため、このようなフリフレグにて積層板を製造すると、積層板の強度が均一化し、スルーホール形成のために小径ドリル加工を施す場合でもドリルに対して過大な負荷がかからなくなってドリル折損を抑制し、またドリルの長寿命化を図ることができ、また、孔あけ加工にて形成される孔の内壁を滑らかに形成することができ、ホール密度が高くなってスルーホールの壁間距離が近くなってもCAF (Conductive Anodic Filament) 等のマイグレーションの発生を抑制することができるものである。また無機充填材が配合された樹脂ワニスを含浸させて積層板に高い耐熱性と剛性を付与することができると共にこの樹脂ワニスの基材に対する良好な含浸性を確保して積層板の製造にカスレやボイド等の成形不良が発生することを抑制することもできるものである。

10

## 【0056】

また請求項2の発明は、無機充填材として、粒子形状が略球形状であるシリカを用いるため、フリフレグにて形成される積層板の誘電率を低減すると共にこの積層板の吸水率を低減して性能劣化を抑制することができ、またフリフレグ成形時における組成物の流動性を更に向上でき、更にドリル孔あけ加工時における加工用ドリルの摩耗や折損の発生を更に抑制することができるものである。

20

## 【0057】

また請求項3に係る積層板は、請求項1又は2に記載のフリフレグの所要枚数と金属箔とを積層一体化して成るため、強度が均一化し、スルーホール形成のために小径ドリル加工を施す場合でもドリルに対して過大な負荷がかからなくなってドリル折損を抑制し、またドリルの長寿命化を図ることができ、また、孔あけ加工にて形成される孔の内壁を滑らかに形成することができ、ホール密度が高くなってスルーホールの壁間距離が近くなってもCAF等のマイグレーションの発生を抑制することができるものである。また積層板の製造にカスレやボイド等の成形不良が発生することを抑制すると共に積層板に高い耐熱性を付与することもできるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 K 1/03

F I

H 0 5 K 1/03 6 1 0 R

H 0 5 K 1/03 6 1 0 T

テーマコード (参考)

(72)発明者 米本 神夫

大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB09 AB28 AB34 AC02 AC03 AD27 AD29 AD42 AE01  
AE06 AE23 AF01 AF06 AF28 AG03 AH02 AH21 AK05 AL13  
4F100 AA20A AA20H AB01B AB17 AB33B AG00A AK01A AK33 AK54 BA02  
BA07 BA15 CA23A DG11A EJ82A GB43 JB16A YY00A  
4J002 CD021 CD051 CD061 CD111 CD131 CH071 CM041 CM051 DE076 DE146  
DJ016 DJ036 DJ046 FA086 FD016 FD140 GF00 GQ01

DETAILED DESCRIPTION

-----

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the prepreg used for manufacture of printed wired boards, such as a multilayer printed wiring board, and the laminate sheet manufactured using this prepreg.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, small slimming down of the semiconductor package mounted is progressing rapidly by space-saving-izing of a personal computer, a cellular phone, the spread of PDA (portable form information communication terminal), etc. Improvement in a weight saving or processability is achieved by a weight saving being called for and changing the substrate material for forming the printed wired board etc. which are used for the above-mentioned apparatus simultaneously with it to the package of a laminate sheet from the ceramic package which was in use until now.

[0003]

When forming a printed wired board etc. with a laminate sheet, it can hit advancing a miniaturization, and also can form the multilayer printed wiring board which has the layer system accumulated on the height direction, and it not only can extend a circuit to a plane direction, but can accumulate it in layers. At this time, the through hole opened in the laminate sheet of a monolayer for connection of the circuit of a rear surface also came to play the role which takes connection between layers with a multilayer printed wiring board. Therefore, the number of through holes increases rapidly compared with the former, and hole density is becoming high. Then, when performing perforation processing for through hole formation to a laminate sheet by drilling etc., the perforation processing of a byway is needed increasingly.

[0004]

However, when byway drilling was used to the existing charge of a laminated sheet material, drill breakage and a drill life became a problem. a hole -- the distance between walls of a through hole approaches because a number increases, it becomes easy to produce migrations, such as CAF (Conductive Anodic Filaments), and in order to secure high reliability for this reason, pore shape, such as wall granularity, needs to be improved.

[0005]

Namely, when the aperture formed when forming prepreg using substrates, such as glass fabrics, is large, can conclude that the distributed degree of the glass fiber in a laminate sheet is uniform, but. According to the difference in the intensity of the portion by which glass fiber is arranged in the field which the heterogeneity of the distributed degree of glass fiber will actualize if an aperture becomes small, and performs perforation processing, and the portion in which glass fiber does not exist. The problem of the stress which takes for a drill bit at the time of drilling, or the pore shape after processing occurs.

[0006]

On the other hand, in order to improve the drilling nature which is in charge of through hole formation from the former, various proposals are made, For example, in the patent documents 1, although drilling nature is improved from the field of a resinous principle by specifying the loadings of a naphthalene ring content epoxy resin as an epoxy resin composition for forming prepreg and a laminate sheet, the problem by the unevenness of the textiles of a substrate is not solved.

[0007]

Although improving drilling nature by constituting the surface layer of the substrate which forms prepreg and a laminate sheet from a glass fiber substrate, and constituting a central layer from an aramid fiber is indicated by the patent documents 2, The problem by the unevenness of the textiles of a substrate is not solved like the patent documents 1.

[0008]

Although opening confounding of the filament bunch which constitutes thread is carried out and manufacturing prepreg and a laminate sheet using the glass woven fabric base to which the placing number and basis weight of the woof and warp were limited is indicated in the patent documents 3, The drilling nature which hits performing drilling of 0.1 micrometer or less in diameter a byway is still insufficient, It is not taken into consideration at all about the impregnating ability which hits that the resin varnish which blended the inorganic filler for heat resistance or rigid Hitoshi Kougami is impregnated, and the laminate sheet with which heat resistance has a through hole of a byway highly cannot be obtained.

[0009]

In the patent documents 4, thickness 50micrometer\*\*10micrometer, the weight 35 - 60 g/m<sup>2</sup>, Although impregnate with the resin composition containing an inorganic filler using the glass cloth below 25 cm of permeability 3 / cm<sup>2</sup>/sec, and prepreg is produced, and this produces a printed wired board and hole formation is performed to this by laser beam machining, drilling, etc., Even if it was such a substrate, when hole formation of a byway was performed, glass fiber could not say that it was distributing uniformly enough, but drilling nature was insufficient.

[0010]

[Patent documents 1]

JP,5-301941,A

[Patent documents 2]

JP,5-318638,A

[Patent documents 3]

JP,7-243153,A

[Patent documents 4]

JP,2001-196492,A

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

When succeeding in this invention in view of the above-mentioned point and performing byway perforation processing, The laminate sheet which reduces breakage and wear of a drill in the case of drilling, and reduces wall granularity, and can control poor generating of CAF etc. can be formed, It aims at providing the prepreg which has the impregnating ability which was excellent in impregnating a substrate in the resin varnish which

blended the inorganic filler and by which poor molding was controlled, and the laminate sheet formed using this prepreg.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

Prepreg concerning claim 1 to a substrate which set permeability to 2-4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec by processing at least one of flat processing and the opening processings to glass fabrics. An inorganic filler of 240 or less mass parts is contained to total amount 100 mass part of a resinous principle, and a thermosetting resin composition which is 0.2-3.0 micrometers is impregnated with mean particle diameter of this inorganic filler, and it changes considering this thermosetting resin composition as B stage states.

[0013]

In claim 1, particle shape is using-silica which is approximate sphere shape characterized by invention of claim 2 as an inorganic filler.

[0014]

A laminate sheet which claim 3 requires carries out laminate integration of necessary number of sheets and a metallic foil of the prepreg according to claim 1 or 2.

[0015]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, an embodiment of the invention is described.

[0016]

In this invention, what set the permeability to 2-4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec is used by performing processing of one of flat processing and the opening processings or both sides to glass fabrics as a substrate for prepreg formation. This permeability is measured using a fragile type tester based on JIS R3420.

[0017]

It is preferred to use the thing of 10-15 cm of permeability 3 / cm<sup>2</sup>/sec obtained by carrying out the product made from \*\* of the strand which consists of two or more filaments although a proper thing is used as glass fabrics before flat processing and opening processing are performed. The yarn (E225) which consists of 22 filaments with a diameter of 7 micrometers, for example specifically, The glass fabrics of 2319 types (IPC-EG-140) of 0.086 mm in thickness and basis weight 92 g/m<sup>2</sup> which carried out the product made from \*\* so that the placing number of the warp of per a 2.54-cm angle (1-inch angle) and the woof might be set to 60x49 can be used.

[0018]

Flat processing to such glass fabrics can be performed by pressurizing glass fabrics continuously with a press roll by a proper pressure (for example, linear pressure 300 N/cm), and compressing yarn flatly. Opening processing can be performed by unfolding yarn by injecting a high voltage water spraying stream by a proper pressure (for example, 200 N/cm<sup>2</sup>) to glass fabrics. After performing flat processing especially to glass fabrics, it is preferred to use what performed opening processing.

[0019]

Here, as for the thickness of a substrate, it is preferred to use a thing of 0.1 mm or less. Namely, if it is made for the path of the textiles (yarn) which make thickness of a substrate thin and constitute this substrate to become small, The surface smoothness of a substrate becomes is easy to be acquired, and it is suitable for the circuit formation of a fine pattern, and high density assembly, and can use conveniently in the portable

electronic device etc. with which small and light-ization is especially called for. Although the minimum in particular of the thickness of this substrate is not restricted, when handling nature is taken into consideration, it is preferred to be referred to as 0.04 mm or more.

[0020]

What contains thermosetting resin and an inorganic filler, and also contains a hardening agent, a hardening accelerator, a cross linking agent, and other additive agents as a thermosetting resin composition impregnated with the above-mentioned substrate if needed is used.

[0021]

Although the proper thing generally used to manufacture of the prepreg for patchboard formation can be used as thermosetting resin, For example, an epoxy resin, polyfunctional cyanate ester resin, polyfunctional maleimide cyanate ester resin, polyfunctional maleimide resin, unsaturation polyphenylene ether resin, etc. can be mentioned, and these resin can be used by a kind independent, or two or more sorts can be used together.

[0022]

In using an epoxy resin as thermosetting resin, For example, a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Cresol novolak type epoxy resin, an isocyanurate type epoxy resin, a hydantoin type epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, a biphenyl type epoxy resin, a polyfunctional epoxy resin, etc. can be mentioned, and these epoxy resins are used by a kind independent, or two or more sorts can be used together.

[0023]

In using polyfunctional cyanate ester resin as thermosetting resin, To intramolecular, what is necessary is just a compound which has two or more cyanate groups, and specifically 1,3- or 1,4-JISHIANETO benzene, 1,3,5-Tricia Nate Ben Senn, 1,3 -,1,4 -,1,6 -,1,8 -,2,6-, or 2,7-JISHIANETO naphthalene, 1,3,6-Tricia NETO naphthalene, 4,4-JISHIANETOBIPhenyl, Bis(4-JISHIANETO phenyl)methane, 2,2-bis(4-cyanatephenyl)propane, A 2,2-bis(3,5-dibromo-4-cyanatephenyl)thioether, a bis(4-cyanatephenyl)sulfone, tris (4-cyanatephenyl) phosphite, etc. are mentioned.

[0024]

A hardening agent is added if needed by the kind of thermosetting resin, and can use the proper thing generally used from the former. For example, when using an epoxy resin as thermosetting resin, if usable as a hardening agent of this epoxy resin, there will be no restriction in particular, but. For example, phenol system hardening agents, such as amine system hardening agents, such as primary amine and the 2nd amine, bisphenol A, and the bisphenol F, an acid anhydride system hardening agent, etc. can be mentioned. These hardening agents can be used by a kind independent, or can use two or more sorts together. As for this hardening agent, it is preferred to blend in 0.05-0.2 Eq by the equivalent ratio on the stoichiometry over the above-mentioned epoxy resin.

[0025]

As an inorganic filler, if it has electrical insulation, it can be especially used without restriction, but silica, talc, calcination talc, aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, kaolin, alumina, etc. are mentioned, for example, and it uses by an one-sort independent, or two or more sorts can be used together.

[0026]

The loadings of this inorganic filler are made into 240 or less mass parts to resinous principle 100 mass part in a constituent, control that poor moldings, such as a skip and a void, occur by this at the time of manufacture of the laminate sheet formed in prepreg, and they can give high heat resistance to a laminate sheet. Here, a resinous principle refers to the thermosetting resin in a constituent, and in adding a hardening agent and a hardening accelerator, it doubles these. It is preferred to make especially these loadings into 200 or less mass parts. To resinous principle 100 mass part in this constituent, it is preferred to make the loadings of an inorganic filler into 80 or more mass parts, and the heat resistance excellent in the laminate sheet formed in prepreg in this case and sufficient rigidity as a high rigidity material can be given.

[0027]

The mean particle diameter of an inorganic filler is a thing it is made to serve as the range of 0.2-3.0 micrometers, Control further wear of the drill for processing at the time of the drill perforation processing to the laminate sheet obtained by prepreg because mean particle diameter shall be 3.0 micrometers or less, and the breakage is controlled further, And condensation of the inorganic filler in a thermosetting resin composition is controlled, sufficient mobility of the constituent at the time of prepreg shaping can be secured because mean particle diameter shall be 0.2 micrometers or more, and generating of poor moldings, such as a skip, is controlled further.

[0028]

As an inorganic filler, it is preferred to use all [ or ] and to use that silica from which especially that particle shape turned into a spherical shape mostly, and it is preferred to use fused silica for this reason. Thus, the dielectric constant of the laminate sheet which will be formed in prepreg if silica is used as an inorganic filler, Rather than the case where can decrease rather than the case where only metal hydroxide, such as aluminium hydroxide and magnesium hydroxide, is used, and chisels, such as talc and clay, are used, water absorption can be reduced and the performance degradation of a laminate sheet can be controlled. Rather than the case where what is not spherical shapes, such as granular type silica, when particle shape uses the thing of a spherical shape mostly is used. The mobility of the constituent at the time of prepreg shaping can be improved further, and the wear of the drill for processing and generating of breakage at the time of drill perforation processing can be controlled further. In order to acquire such an effect, it is preferred to make the content of the silica which became a spherical shape mostly particle shape become 50 - 100 mass % to the total amount of an inorganic filler.

[0029]

In preparing the thermosetting resin composition of the above presentations, The preparing method of a common thermosetting resin composition is applicable, for example, each of above-mentioned ingredients and if needed, specified quantity combination can be carried out, various kinds of additive agents can be uniformly mixed with DISUPA, a mill, etc., and, thereby, a thermosetting resin composition can be obtained.

[0030]

When manufacturing prepreg using above substrates and thermosetting resin compositions, the manufacturing method of general prepreg can be applied, for example, a substrate is impregnated with a thermosetting resin composition, subsequently stoving

is carried out, and semi-hardening of the thermosetting resin composition is carried out so that it may be in B stage states. Although the heating conditions at this time are suitably set up with the presentation of a thermosetting resin composition, etc., they are heated, for example for 4 to 7 minutes at 150-170 \*\*.

[0031]

Here, although a publicly known proper method is employable as a method of impregnating with a thermosetting resin composition to a substrate, for example, a proper organic solvent is made to distribute and dissolve a thermosetting resin composition, resin varnish is prepared, and a substrate can be impregnated with this resin varnish. In this case, as an organic solvent, aromatic hydrocarbon, such as toluene, xylene, and benzene, ketone, alcohols, etc. can be mentioned, for example, and it can use by a kind independent, or two or more sorts can be used together.

[0032]

Although what is necessary is just to set up the resin content in prepreg suitably according to the thickness of a substrate, the purpose of using prepreg, etc., it can be made into 45 to 65% of range, for example.

[0033]

Even if in charge of manufacturing a laminate sheet in prepreg, the manufacturing method of the laminate sheet by general prepreg is applicable. For example, to what piled up the prepreg of one sheet, or two or more prepregs, laminate metallic foils, such as copper foil, to the one side or both sides, make them harden the thermosetting resin composition in prepreg by heat pressure molding, and an insulating layer is formed in them, and a metallic foil and an insulating layer can be made to unify. Although the heat pressing conditions at the time of shaping of such a laminate sheet can be suitably set up with the presentation etc. of the thermosetting resin composition used for the thickness of a laminate sheet and the formation of prepreg to manufacture, For example, it can be for [ cooking temperature / of 190-210 \*\* /, welding-pressure / of 3.5-4.0 Pa /, and heat pressing time ] 120 to 150 minutes.

[0034]

The obtained laminate sheet can form a printed wired board by forming the holes for through holes etc. by drilling, giving through-hole plating, or performing circuit formation with a subtractive process etc.

[0035]

From the insulating layer of a laminate sheet being formed in the prepreg using the substrate with which permeability was set to 2-4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec by performing flat processing and opening processing to glass fabrics in the above laminate sheets. The degree of the roughness and fineness of the textiles in an insulating layer is reduced, the intensity difference of the part with which the textiles in an insulating layer lapped, and the part where textiles do not exist becomes small, and equalization of the intensity in the inside of an insulating layer is attained. For this reason, when drilling is performed to a laminate sheet for through hole formation, Even when performing drilling of a byway of 0.1 micrometer or less, become difficult to produce the imbalance of the stress applied when a drill passes a laminate sheet, and crease breakage (drill breakage) of a drill is controlled, And the intensity in a laminate sheet becomes difficult to produce too large a part, wear of a drill is controlled, and reinforcement of a drill can be attained.

[0036]

Here, although the minimum in particular of the aperture at the time of perforation processing is not restricted, the aperture which can be formed in drilling at present is to 0.05 mm (50 micrometers), and breakage of the above drills and the depressor effect of wear of a drill are fully acquired in the aperture of this range.

[0037]

What the upright portion in a laminate sheet remains in the part which performs perforation processing, or an elasticity portion is removed too much is controlled, Even if roughening of the wall of a hole can be controlled, hole density, such as becoming a range whose distance between through holes is 100-150 micrometers for this reason, becomes high and the distance between walls of a through hole becomes near, Generating of migrations, such as CAF (Conductive Anodic Filaments), can be controlled.

[0038]

Having made permeability of the substrate more than 2-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec here, If the permeability of a substrate becomes small too much, the amount of openings in a substrate will decrease and the impregnating ability at the time of resin impregnation will fall, It is because there is a possibility that poor moldings, such as a skip and a remains void, may occur at the time of laminate sheet manufacture, and when this permeability exceeds 4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec, effects, such as reduction of above drill breakage and drill wear and roughening control of an inner wall of hole, are not fully acquired.

[0039]

The content of the inorganic filler in the thermosetting resin composition in prepreg is 240 or less mass parts to resinous principle 100 mass part, And the fluid fall by maintaining the high heat resistance of a laminate sheet with an inorganic filler, and the loadings becoming superfluous, since the particle diameter is 0.2-3.0 micrometers is controlled, It is what permeability can secure the impregnating ability of a thermosetting resin composition also to a substrate with small voidage used as 2-4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec, and can control poor moldings, such as a skip and a void, at the time of manufacture of a laminate sheet, And control further wear of the drill for processing at the time of the drill perforation processing to the laminate sheet obtained by prepreg because mean particle diameter shall be 3.0 micrometers or less, and the breakage is controlled further, And control condensation of the inorganic filler in a thermosetting resin composition because mean particle diameter shall be 0.2 micrometers or more, and sufficient mobility of the constituent at the time of prepreg shaping secures, The resin impregnation nature in which permeability was further excellent to the substrate with small voidage used as 2-4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec is demonstrated, and generating of poor moldings, such as a skip, is controlled further.

[0040]

[Example]

Hereafter, this invention is explained in full detail according to an example.

[0041]

(Examples 1-6, comparative examples 1-7)

Toluene 90 mass part was made to distribute and dissolve thermosetting resin composition 100 mass part which has the presentation shown in Table 1, and resin varnish was prepared.

[0042]

As a substrate, flat processing was performed to glass fabrics equivalent to above 2319, and the 0.1 mm or less-thick thing which adjusted permeability as shown in Table 1 was used by performing opening treatment succeedingly.

[0043]

Here, flat processing was performed by pressurizing glass fabrics continuously with a press roll by linear pressure 300 N/cm, and compressing yarn flatly, and opening processing was performed from injecting a high voltage water spraying stream by the pressure of 200 N/cm<sup>2</sup> to the glass fabrics after flat processing.

[0044]

And about each example and a comparative example, the above-mentioned substrate was impregnated with the above-mentioned resin varnish, semi-hardening was carried out by carrying out stoving for 4 minutes at 160 \*\*, and the prepreg whose resin content is 45% was formed.

[0045]

Next, the four above-mentioned prepregs were piled up, and 12-micrometer-thick copper foil was put on the both sides, heat pressure molding was carried out for 120 minutes by 200 \*\* and 3.5MPa, and 0.4-mm-thick double-sided copper clad laminate was obtained.

[0046]

Here the resinous principle in the resin varnish in each example and a comparative example, the polymers polyphenylene ether (the Japan GE plastic incorporated company make.) of 100 mass parts After carrying out heat melting of a lot number "noryl 640-111" and the bisphenol A of 3.5 mass parts and mixing, the radical polymerization initiator (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, benzoyl peroxide) of 4.5 mass parts is blended, The denaturation phenol product prepared by making polymers polyphenylene ether and bisphenol A react, The bromination bisphenol A type epoxy resin (the Nippon Kayaku make, lot number "EPPN501H") of 150 mass parts, and phenol novolak type epoxy resin (the Asahi tibia incorporated company make, lot number "EPN1182") of 55 mass parts, The diaminodiphenylmethane (Japan epoxy resin incorporated company make, name of article "ETAKYUA") of one mass part which is a hardening agent, and 2-ethyl-4-methylimidazole (made by Shikoku Chemicals Corp.) of one mass part which is a hardening accelerator are blended.

[0047]

The details of the spherical shape silica in front are as follows.

- Spherical shape silica (mean particle diameter of 0.5 micrometer) : synthetic silica of almost a globular form [ shape / particle diameter ] (the product made from ADOMA, Inc. textile, a lot number "SO-C2")
- Spherical shape silica (mean particle diameter of 1.0 micrometer) : synthetic silica of almost a globular form [ shape / particle diameter ] (the product made from ADOMA, Inc. textile, a lot number "SO-C3")
- Spherical shape silica (mean particle diameter of 2.0 micrometers) : the synthetic silica of almost a globular form [ shape / particle diameter ], the product made from ADOMA, Inc. textile, a lot number "SO-C5"
- Spherical shape silica (mean particle diameter of 5.0 micrometers) : synthetic silica of almost a globular form [ shape / particle diameter ] (made in Tatsumori, lot number "fuse REXX WX"),  
(Evaluation test)

Each evaluation test of a moldability, a drill wear rate, and wall granularity was done about the double-sided copper clad laminate obtained by each above-mentioned example and comparative example.

[0048]

The moldability removed copper foil of the surface of the obtained double-sided copper clad laminate by etching, observed the existence of the surface skip and the void of a section, and judged what has "O", a skip, or a void in a thing without a skip or a void to be "x."

[0049]

Heat resistance cut the obtained double-sided copper clad laminate into the size of 50 mm x 50 mm, and evaluated the maximum temperature which a blister did not generate after a 1-hour injection at the temperature of a 5 °C unit to 250 °C - 280 °C in oven as an oven heat-resistant temperature.

[0050]

The drill wear rate performed 2000 perforation processings using the drill bits of 0.1 mm in diameter Union Tool the super-steel to the obtained double-sided copper clad laminate. And a photograph of the edge of a blade of the drill bit before and behind processing was taken, the abrasion loss of the edge of a blade was observed, and the area percentage reduction of the edge of a blade was evaluated as a wear rate.

[0051]

After wall granularity performed DESUMIA processing with permanganic acid to the inner surface of the hole of the double-sided copper clad laminate which performed the above-mentioned drilling, it gave 20-micrometer-thick copper plating to the wall of the hole, and also observed the section of the hole under the microscope, and evaluated it by the maximum of the difference of unevenness of the wall.

[0052]

The above result is shown in Table 1. That from which the evaluation result of oven heat-resistant temperature is "-" shows what blistering has already generated about that in which the moldability heated the faulty laminate sheet at the time of 260 °C which is measurement start temperature.

As a result of a moldability's performing drilling to a faulty laminate sheet, a crack etc. occur, and that the evaluation result of wall granularity is "-" shows that to which wall granularity has become large across a time base range.

[0053]

[Table 1]

[0054]

In Examples 1-6, it had a good moldability and high heat resistance, a drill wear rate did not generate breakage low, either, and also the wall granularity of the hole was also low so that clearly from the result of Table 1.

[0055]

[Effect of the Invention]

The prepreg which starts claim 1 as mentioned above permeability to the glass fabrics set to 2-4-cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec. The inorganic filler of 240 or less mass parts is contained to total amount 100 mass part of a resinous principle, And since the thermosetting resin composition which is 0.2-3.0 micrometers is impregnated with the mean particle diameter of this inorganic filler and it changes considering this thermosetting resin composition as B stage states, If a laminate sheet is manufactured in such prepreg, the intensity of a laminate sheet equalizes, even when performing byway drilling for through hole formation, it becomes impossible to apply excessive load to a drill, and drill breakage can be controlled, and reinforcement of a drill can be attained.

The wall of the hole formed in perforation processing can be formed smoothly, Even if hole density becomes high and the distance between walls of a through hole becomes near, generating of migrations, such as CAF (Conductive Anodic Filaments), can be controlled.

It can impregnate with the resin varnish which contains an inorganic filler, and high heat resistance and rigidity can be given to a laminate sheet, and it can also control that secure the good impregnating ability to the substrate of this resin varnish, and poor moldings, such as a skip and a void, occur in manufacture of a laminate sheet.

[0056]

In order that the invention of claim 2 may use the silica whose particle shape is approximate sphere shape as an inorganic filler, The dielectric constant of the laminate sheet formed in prepreg is reduced, and the water absorption of this laminate sheet can be reduced and performance degradation can be controlled, The mobility of the constituent at the time of prepreg shaping can be improved further, and also the wear of the drill for processing and generating of breakage at the time of drill perforation processing can be controlled further.

[0057]

In order that the laminate sheet which claim 3 requires may carry out laminate integration of the necessary number of sheets and metallic foil of the prepreg according to claim 1 or 2, Intensity equalizes, even when performing byway drilling for through hole formation, it becomes impossible to apply excessive load to a drill, and drill breakage can be controlled, and reinforcement of a drill can be attained.

The wall of the hole formed in perforation processing can be formed smoothly, and even if hole density becomes high and the distance between walls of a through hole becomes near, generating of migrations, such as CAF, can be controlled.

It controls that poor moldings, such as a skip and a void, occur in manufacture of a laminate sheet, and high heat resistance can also be given to a laminate sheet.